

[First Hit](#)    [Previous Doc](#)    [Next Doc](#)    [Go to Doc#](#)  
**End of Result Set**

[Generate Collection](#)

L5: Entry 2 of 2

File: DWPI

May 19, 1992

DERWENT-ACC-NO: 1992-214263

DERWENT-WEEK: 199226

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

**TITLE:** Prepn. of caffeine free chlorogenic acid for antioxidant for food, etc. - comprises extraction of raw coffee bean(s) with water-contg. solvent, and contacting with strongly acidic cationic exchange resin

PATENT-ASSIGNEE: HASEGAWA CO LTD (HASE)

PRIORITY-DATA: 1990JP-0265201 (October 4, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 04145048 A</u>	May 19, 1992		004	C07C069/732

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 04145048A	October 4, 1990	1990JP-0265201	

INT-CL (IPC): C07C 67/56; C07C 69/732; C09K 15/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04145048A

BASIC-ABSTRACT:

Prepn. comprises contact-treatment of extract obtd. by extraction of coffee raw bean, using water-contg. solvent, with strong acidic cationic exchange resin.

Solvent is pref e.g. methanol, ethanol, or propanol contg. 5 wt.% or more of water. The cationic exchange resin is pref. SK-116, or SK-1B, or Amberlite IR-120 (RTM).

USE/ADVANTAGE - Purified chlorogenic acid contg. no caffeine is obtd. for antioxidant of food, and pharmaceuticals.

In an example, 70% ethanol (1000g) is added to coffee raw bean (200g) which is extracted for 3 hrs. at 75degC to obtain extract soln. The soln. is condensed and formed into soln. (400g) with addn. of water and edible salt (40g). The soln. is treated with column of SP-207 (150 ml) for absorption of extract. The column is cleaned with water, and 60% ethanol (400g) to obtain elution soln. contg. chlorogenic acid, and caffeine. The soln. is treated with column of SK-1B (250 ml) for removal of caffeine. Obtd. elution soln. is dried to form purified chlorogenic acid (12g)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04145048A  
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

DERWENT-CLASS: B05 B07 D13 E14  
CPI-CODES: B10-C03; B12-M06; D03-H01P; E10-C03;

[Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

## ⑫公開特許公報(A) 平4-145048

⑬Int.Cl.<sup>5</sup>C 07 C 69/732  
67/56  
C 09 K 15/08

識別記号

府内整理番号

⑬公開 平成4年(1992)5月19日

6516-4H

6917-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 精製クロロゲン酸の製法

⑬特 願 平2-265201

⑬出 願 平2(1990)10月4日

⑭発明者 稲 波 治 神奈川県川崎市中原区莉宿335 長谷川香料株式会社川崎  
研究所内⑭発明者 田 村 至 神奈川県川崎市中原区莉宿335 長谷川香料株式会社川崎  
研究所内

⑭出願人 長谷川香料株式会社 東京都中央区日本橋本町4丁目4番14号

明 和田

## 1. 発明の名称

精製クロロゲン酸の製法

## 2. 特許請求の範囲

コーヒー生豆の水性溶媒抽出物を強酸性陽イオン交換樹脂と接触処理することを特徴とする精製クロロゲン酸の製法。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明は、飲食品、保健衛生、医薬品などの天然抗酸化剤として有用なクロロゲン酸の製法に関するもので、更に詳しくは、カフェインを含有しない高純度の精製クロロゲン酸の製法に関するものである。

## [従来の技術]

生のコーヒー豆中には、クロロゲン酸、カフェイン、フェルラ酸、ピクマール酸及びトコフェロール等の抗酸化性物質が含有されていることは公知である。また、生のコーヒー豆からこれら抗酸化性成分を採取する提案も幾つかなされており、例えば、生コーヒー豆粉の水性スラリーを蛋白質

分解酵素および/または纖維素分解酵素の存在下で処理し、その水性抽出物を濃縮して濃厚溶液とするか、凍結乾燥又は噴霧乾燥することからなる食用天然抗酸化物質の製造方法(特開昭58-138347号公報)、或は生コーヒー豆粉を還流下に水抽出し、生成する水性抽出液を濃縮して濃厚溶液とするか、凍結乾燥又は噴霧乾燥することを特徴とする食用天然抗酸化物質の製造法(特公昭61-30549号公報)、更に生コーヒー豆を粗粉碎し、脱脂し、次いで平均粒径100μm以下に微粉碎するか又は生コーヒー豆を直ちに平均粒径100μm以下に微粉碎し、次いで脱脂し、得られた微粉末を熱水抽出し、抽出液を必要に応じて濃縮及び/又は乾燥することからなる、食品用天然抗酸化剤の製造方法(特開昭62-111671号公報)等が提案されている。

## [発明が解決しようとする課題]

しかしながら上記の如き先行技術によって得られる抽出物は水性溶媒に可溶な成分が全て抽出される結果、いずれの場合も抗酸化性成分の純度が著しく低く、且つ、異味異臭及び着色物質をも含

有し、抗酸化剤としては到底満足できるものではなかった。しかもその不純物の大部分を占めるカフェインは、その生理活性の強さ故に、しばしば該抗酸化剤の利用上の制限要因となるという重大な課題があった。

これに対し、他の分野において、未焙煎のコーヒー豆から水性媒体で抽出して得られた抽出液を、揮発性カルボン酸の陰イオンを付加した形の陰イオン交換樹脂を使用してクロロゲン酸を吸着除去する生コーヒー豆抽出液中のクロロゲン酸含有量を減少させ、再び生コーヒー豆と併せて乾燥する未焙煎コーヒー中のクロロゲン酸含有量の減少方法が提案されているが(特開昭59-135840号公報)、この公報にはクロロゲン酸の精製方法に関しては具体的に開示されていない。

また、特表昭63-502434号公報には生コーヒー豆、コケモモの葉等の植物原料を抽出することによってクロロゲン酸を分離、回収し、得られた抽出物を架橋した修飾多糖類からなるモレキュラーシーブを用いた通過クロマトグラフィーによって

クロロゲン酸を不純物から分離し、該クロロゲン酸及び/又はクロロゲン酸を含まない抽出物を回収する方法が開示されているが、この方法は煩雑であり実用的方法とは言えない。

[課題を解決するための手段]

従来既知の方法によって、コーヒー生豆の水性溶媒抽出液を合成樹脂吸着剤と接触処理してクロロゲン酸等を吸着せしめ、次いで、メタノール、エタノール、アセトン、プロピレンジコール等で溶離させるとクロロゲン酸等の抗酸化性物質のみならずカフェインその他の樹脂に吸着されていた全ての物質が脱着してしまい、純度の高いクロロゲン酸を得ることはできない。

本発明者らは、上記の如き多くの課題を解決すべく観察研究した。その結果、コーヒー生豆の水性溶媒抽出物を強酸性陽イオン交換樹脂(以下、単に陽イオン交換樹脂と称することがある)と接触処理することによって、カフェインが該樹脂に吸着除去され、ほぼ純粋なクロロゲン酸を、容易な手段で工業的に極めて有利に取得できることを

見いだし本発明を完成した。

従って本発明の目的は、カフェイン、トリゴネリン等の不要な成分を含有しない高純度の精製クロロゲン酸を提供するにある。

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明において利用するコーヒー生豆は、例えば、アラビカ種、ロブスタ種及びリベリカ種等のいずれでも良く、その種類、産地を問わず如何なるコーヒー豆でも利用することができる。

かかるコーヒー豆からクロロゲン酸を抽出する水性溶媒としては、例えば、水又は含水水混和性有機溶媒、例えば、含水率5重量%以上のメタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン等の含水水混和性有機溶媒を挙げることができる。殊に含水エタノールを軽ましく挙げることができる。

これら水または含水水混和性有機溶媒は通常、コーヒー生豆粉碎物1重量部に対して、例えば、約2~約50重量部を使用し、温度約20~約80℃にて抽出を行う。抽出操作はバッチ式又はカ

ラムによる連続式のいずれの方法も採用することができる。抽出時間はバッチ式で行う場合を例に取れば、例えば、約1~約4時間程度搅拌抽出する如き条件が屢々採用され、カラム式の場合は、コーヒー生豆粉碎物をカラムに充填し、バッチ式と同様の条件下に前記の如き含水水混和性有機溶媒を循環することによって行うことができる。

次いで、得られた抽出液を強酸性陽イオン交換樹脂と接触処理することによってコーヒー生豆抽出液中のカフェインがほぼ完全に該樹脂に吸着除去され、高純度のクロロゲン酸を含有する抽出液を得ることができる。

かかる強酸性陽イオン交換樹脂としては、例えば、SK-116、SK-1B、(三菱化成)；アンバーライト IR-120、同200(Rohm & Haas)等を挙げることができる。

本発明におけるコーヒー生豆抽出液と陽イオン交換樹脂との接触処理はバッチ式、カラムによる連続処理等のいかなる態様も採用することができるが、一般的には該樹脂を充填したカラムによる

連続処理が採用される。かかる接触処理の条件は、コーヒー豆の種類、抽出液の濃度などに応じて適宜に選択することができるが、例えば、カラムによる連続処理の条件としては、陽イオン交換樹脂1容量に対して約1～約50容量のコーヒー抽出液を、液温約10～約50°C、SV約0.1～約5程度の流速で通液するごとき条件を例示することができる。

上記の態様に変わる別の態様としては、前記コーヒー生豆の水性溶媒抽出液を、陽イオン交換樹脂と接触処理する前に、予め從来既知の方法によりスチレンジビニルベンゼン系又はメタクリル酸エステル系合成多孔性樹脂吸着剤と接触処理して予備的に精製しておくこともできる。

かかる多孔性樹脂吸着剤による予備精製処理としては、コーヒー生豆の水性溶媒抽出液を多孔性樹脂と接触処理して未吸着の不純物を除去し、水洗した後、既知の方法により吸着されたクロロゲン酸、カフェインその他の成分をメタノール、エタノール等で溶離せしめることによって行うこと

ができる。

多孔性樹脂吸着剤としては、ステレンジビニルベンゼン系としては、例えば、ダイヤイオンHP10、同HP20、同HP30、同HP40、同HP50；同SP206、同SP207（三重化成）；AmberliteexAD-2、同XAD-4等（Rhom&Haas社）；日立ゲル#3010、同#3011、同#3019（日立化成）等があり、また、メタクリル酸エステル系重合樹脂としては、例えば、ダイヤイオンHP1M、同2MG（三重化成）；AmberliteXAD-7、同XAD-8i（Rhom&Haas社）等を挙げることができる。

また、上記のごとき多孔性重合樹脂との接触処理の際に、食塩などの塩析効果を有する物質を添加して、吸着効果を上げることもできる。

かくして得られた抽出液は実質的にカフェインを含有せず、クロロゲン酸純度の高い天然抗酸化剤として利用することができる。さらに所望により、陽イオン交換樹脂処理液を減圧又は常圧にて濃縮し、濃縮液とすることができる。或はまた、

該処理液又はその濃縮液にデキストリン類、デンプン類、天然ガム質、糖類その他の賦形剤を添加して噴霧乾燥、真空乾燥その他の既知の方法により乾燥して粉末状、顆粒状その他任意の形態とすることもできる。

以下、実施例により本発明の好ましい態様を詳しく説明する。

#### [実施例]

#### 実施例1

コーヒー生豆200gに70%エタノール1000gを加え、75°Cで3時間攪拌抽出した。冷却後、固・液分離を行い、分離した抽出液を減圧蒸留し、エタノールを回収した。濃縮液に水及び食塩40gを加えて溶解し、総量400gとした。この溶液を吸着樹脂（SP-207）150mlを充填したカラムに通液し、コーヒー抽出物を吸着させた。カラムを水洗後、60%エタノール400gを用いてクロロゲン酸、カフェイン等を溶離させた。得られた溶離液を陽イオン交換樹脂（SK-1B）250mlを充填したカラムにSV=1.0で通液してカフェインを

吸着除去した。溶出液を減圧乾固して本発明の精製クロロゲン酸12gを得た。この抗酸化剤を分析した結果、カフェイン、トリゴネリン等は検出されず、クロロゲン酸及びその同族体であった。

#### 実施例2

コーヒー生豆粉碎物（ジャバロブスター）100gに70%メタノール400gを加え、70°C、3時間攪拌抽出し、冷却後、固・液分離を行った。分離した抽出液を陽イオン交換樹脂（SK-1B）200mlを充填したカラムにSV=1.0で通液した。溶出液を減圧乾固して、精製クロロゲン酸12gを得た。このものは、カフェイン等の不純物は検出されなかった。

#### [発明の効果]

本発明によれば、生コーヒー豆の水性溶媒抽出物を強酸性陽イオン交換樹脂と接触処理するという簡便な手段により、工業的に極めて有利にカフェインを除去することができ、高純度、高収率でクロロゲン酸を得ることができる。

本発明によって得られる精製クロロゲン酸はカ

フェインその他不都合な不純物を含有しないので、従来品のごとき用途、添加量などの制約もなく、飲食品、保健衛生・医薬品などに配合して、安全で持続性に優れた抗酸化性を付与することができる。殊に飲食品における褪色防止剤及びフレーバー劣化防止剤として優れた効果を有する天然抗酸化剤として有用である。

特許出願人 長谷川香料株式会社